

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-121020

(43)Date of publication of application : 12.05.1998

(51)Int.Cl.

C09J161/06

(21)Application number : 08-295651

(71)Applicant : NOK CORP

(22)Date of filing : 17.10.1996

(72)Inventor : FUKAZAWA KIYOBUMI
YAMOTO HIROMITSU

(54) VULCANIZED ADHESIVE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a vulcanized adhesive compsn. which allows quick adhesion in a wide range of baking temp. and which prevents the staining of a baking oven and defective adhesion since hexamethylenetetramine is not used by using a novolak phenol resin as the adhesive component and by adding a resol phenol resin as the curative.

SOLUTION: The novolak phenol resin is obtd. by reacting a mixture comprising m-cresol and p-cresol (a residue obtd. by removing o-cresol as the initial distillate from a mixture of three cresol isomers derived from coal tar) with formaldehyde in the presence of an acidic catalyst (e.g. hydrochloric acid). The resol phenol resin is obtd. by reacting a phenol with formaldehyde in the presence of a basic catalyst (e.g. an alkali metal). 100 pts.wt. novolak phenol resin is compounded with 10-20 pts.wt. resol phenol resin. After this vulcanizable adhesive is applied to a metal and dried at 100-200° C for 5-10min, the metal is bonded to an NBR compsn., and then the NBR compsn. is vulcanized under pressure at 180-200° C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.09.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 01.07.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3594105

[Date of registration] 10.09.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2003-14689

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 30.07.2003

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-121020

(43)公開日 平成10年(1998) 5月12日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 9 J 161/06

C 0 9 J 161/06

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平8-295651

(22)出願日 平成 8 年(1996)10月17日

(71)出願人 000004385

エヌオーケー株式会社

東京都港区芝大門 1 丁目12番15号

(72)発明者 深澤 清文

神奈川県藤沢市辻堂新町 4 - 3 - 1 エヌ

オーケー株式会社内

(72)発明者 矢本 博光

神奈川県藤沢市辻堂新町 4 - 3 - 1 エヌ

オーケー株式会社内

(74)代理人 弁理士 吉田 俊夫

(54)【発明の名称】 加硫接着剤組成物

(57)【要約】

【課題】 金属とNBRまたはアクリルゴムとの加硫接着に用いられる、ノボラック型フェノール樹脂を接着性成分とする加硫接着剤組成物であって、ヘキサメチレンテトラミンを硬化剤として使用しないものを提供する。

【解決手段】 m-クレゾールとp-クレゾールとの混合物から得られたノボラック型フェノール樹脂を接着性成分とし、これにレゾール型フェノール樹脂を硬化剤として添加した加硫接着剤組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 m-クレゾールとp-クレゾールとの混合物から得られたノボラック型フェノール樹脂を接着性成分とし、これにレゾール型フェノール樹脂を硬化剤として添加してなる加硫接着剤組成物。

【請求項2】 金属とNBRまたはアクリルゴムとの加硫接着に用いられる加硫接着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、加硫接着剤組成物に関する。更に詳しくは、金属とNBRまたはアクリルゴムとの加硫接着などに有効に用いられる加硫接着剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】金属とNBRまたはアクリルゴムとの加硫接着などに、フェノールやp-置換フェノールから導かれたノボラック型フェノール樹脂を主成分とし、これにヘキサメチレンテトラミンを硬化剤として添加した加硫接着剤組成物などが用いられている。しかしながら、このような加硫接着剤組成物には、次のような欠点がみられる。

- (1)ヘキサメチレンテトラミンのガスが発生し、焼付炉内を汚染する
- (2)硬化皮膜が着色する
- (3)有効期限が短い
- (4)他の接着剤塗布金具に付着すると、接着不良の原因となる

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、金属とNBRまたはアクリルゴムとの加硫接着に用いられる、ノボラック型フェノール樹脂を接着性成分とする加硫接着剤組成物であって、ヘキサメチレンテトラミンを硬化剤として使用しないものを提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】かかる本発明の目的は、m-クレゾールとp-クレゾールとの混合物から得られたノボラック型フェノール樹脂を接着性成分とし、これにレゾール型フェノール樹脂を硬化剤として添加した加硫接着剤組成物によって達成される。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明に係る加硫接着剤組成物の接着性成分は、m-クレゾールとp-クレゾールとの混合物から得られたノボラック型フェノール樹脂よりなる。ノ

(配合例I)

NBR(日本ゼオン製品ニポールDN206; 中高ニトリル)	100重量部
FEFカーボンブラック	40 "
シリカ粉末	20 "
酸化亜鉛	5 "
ステアリン酸	1 "
ジオクチルフタレート	5 "

ボラック型フェノール樹脂は、フェノール類とホルムアルデヒドとを酸性触媒(塩酸、しょう酸等)の存在下で反応させることによって得られるが、その際フェノール類としてm-クレゾールとp-クレゾールとの混合物が用いられる。ここで用いられるm-クレゾールとp-クレゾールとの混合物は、コールタールより得られるクレゾール3異性体混合物からo-クレゾールを初留として除いた残渣のm-およびp-混合物としてとらえられる。

【0006】また、このようなノボラック型フェノール樹脂の硬化剤として用いられるレゾール型フェノール樹脂は、フェノール類とホルムアルデヒドとを塩基性触媒(アルカリ金属、マグネシウムの水酸化物等)の存在下で反応させることによって得られるが、その際のフェノール類としては、例えばフェノール、m-クレゾールとp-クレゾールとの混合物、p-第3ブチルフェノール、p-フェニルフェノール、ビスフェノールA等のフェノール性水酸基に対してo-および/またはp-位に2個または3個の置換可能な核水素原子を有するものであれば任意のものをを用いることができる。

【0007】ノボラック型フェノール樹脂とその硬化剤としてのレゾール型フェノール樹脂とは、前者の100重量部に対して、後者が約10~200重量部、好ましくは約40~70重量部の割合で用いられる。レゾール型フェノール樹脂の割合がこれ以下では、ノボラック型フェノール樹脂の硬化が十分に行われず、一方これ以上の割合で用いられると、ゴムとの相溶性が悪くなる。これらのフェノール樹脂類は、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、メタノール、エタノール等のアルコール類が一般に用いられる有機溶媒中に、約5~20重量%の固相分濃度で溶解させた有機溶媒溶液として調製されて用いられる。

【0008】このような有機溶媒溶液よりなる加硫接着剤組成物を用いての加硫接着は、軟鋼、ステンレススチール、アルミニウム、アルミニウムダイキャスト等の金属上にこれを塗布し、室温下で風乾させた後、約100~200℃で約5~10分間程度の乾燥を行い、そこに未加硫のNBR配合物またはアクリルゴム配合物を接合させ、約180~200℃で加圧加硫させることによって行われる。ここで、NBRには水素化NBRが含まれ、またエピクロロヒドリンゴム、エピクロロヒドリン-エチレンオキサイド共重合ゴム等にも適用可能である。

【0009】未加硫のNBR配合物またはアクリルゴム配合物としては、例えば次のようなものが用いられる。

4

2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン	1 "
トリアリルイソシアヌレート(70%)	0.8 "

(配合例II)

NBR(日本ゼオン製品ニポール1001;高ニトリル)	100重量部
FEFカーボンブラック	40 "
シリカ粉末	20 "
酸化亜鉛	5 "
ステアリン酸	1 "
老化防止剤(住友化学製品アンチゲンAS)	1 "
イオウ	0.8 "
加硫促進剤(テトラメチルチウラムジスルフィド)	2.5 "
加硫促進剤	2 "

(N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド)

(配合例III)

活性塩素含有アクリルゴム	100重量部
HAFカーボンブラック	70 "
粉末状シリカ	5 "
マイクロクリスタリンワックス	2 "
(大内新興化学製品サンノック)	
ステアリン酸	1 "
4,4'-ビス(2,2'-ジメチルベンジル)ジフェニルアミン	2 "
イオウ	0.3 "
ステアリン酸ナトリウム	3.5 "

(配合例IV)

エポキシ基含有アクリルゴム	100重量部
HAFカーボンブラック	10 "
粉末状シリカ	15 "
マイクロクリスタリンワックス(サンノック)	2 "
ステアリン酸	1 "
老化防止剤(大内新興化学製品ノクラックホワイト)	2 "
ジチオカルバミン酸亜鉛	3 "

【0010】

【発明の効果】本発明に係る加硫接着剤組成物は、約100～200℃の広範囲の焼付温度での接着が可能であり、しかもその際の焼付は約3～5分間程度の短時間で十分である。また、硬化剤としてレゾール型フェノール樹脂が用いられ、ヘキサメチレントトラミンが用いられていないため、ヘキサメチレントトラミンを用いたときみられるその飛散による焼付炉の汚染や接着不良等が防止される。

【0011】

【実施例】次に、実施例について本発明を説明する。

【0012】参考例1

(m-クレゾール-p-クレゾール混合物から得られたノボラック型フェノール樹脂)m, p-クレゾール混合物を反応釜中で95℃に加熱し、そこにしゅう酸を加えた後、攪拌しながら混合物がおだやかに沸騰するような添加速度でホルムアルデヒド溶液を加えた。このときの混合比は、m, p-クレゾール混合物1モルに対してしゅう酸が0.02モル、ホルムアルデヒドが0.85モルである。全部のホル

ムアルデヒド溶液を加え終わった後、95℃に約90分間保った。その後、常圧蒸留で脱水し、更に真空中で160℃迄加熱し、未反応物を除去して目的物を得た。

【0013】参考例2

(フェノールから得られたノボラック型フェノール樹脂)参考例1において、m, p-クレゾール混合物の代わりに、フェノールが用いられた。

【0014】参考例3

40 (m-クレゾール-p-クレゾール混合物から得られたレゾール型フェノール樹脂)反応釜中にm, p-クレゾール混合物、ホルムアルデヒド水溶液および水酸化バリウム・8水和物を加え、70℃で2時間攪拌しながら加熱した。このときの混合比は、m, p-クレゾール混合物1モルに対してホルムアルデヒドが1.5モル、水酸化バリウム・8水和物が0.02モルである。その後、pHを6～7にするのに十分な量の10%硫酸を加えた。アスピレーターで減圧にし(約30～50mmHg)、蒸留できるようにセットしたコンデンサを通して脱水し、目的物を得た。

【0015】参考例4

50

(ビスフェノールAから得られたレゾール型フェノール樹脂)参考例3において、m, p-クレゾール混合物の代わりに、ビスフェノールAが用いられた。

*(フェノールから得られたレゾール型フェノール樹脂)参考例3において、m, p-クレゾール混合物の代わりに、フェノールが用いられた。

【0016】参考例5

* 【0017】実施例1

参考例1のノボラック型フェノール樹脂	7重量部
参考例3のレゾール型フェノール樹脂	3 "
メチルエチルケトン	90 "

【0018】実施例2

参考例1のノボラック型フェノール樹脂	5重量部
参考例4のレゾール型フェノール樹脂	5 "
メチルエチルケトン	90 "

【0019】比較例1

参考例1のノボラック型フェノール樹脂	10重量部
ヘキサメチレンテトラミン	1 "
メタノール	89 "

【0020】比較例2

参考例2のノボラック型フェノール樹脂	10重量部
ヘキサメチレンテトラミン	1 "
メタノール	89 "

【0021】比較例3

20

参考例2のノボラック型フェノール樹脂	5重量部
参考例5のレゾール型フェノール樹脂	5 "
メチルエチルケトン	90 "

【0022】以上の各成分からなる実施例1～2および比較例1～3の加硫接着剤組成物を、リン酸亜鉛処理した軟鋼板上に塗布し、室温条件下に10分間放置して風乾させた後、120℃、150℃、180℃または200℃の各焼付温度で5分間の焼付処理が行われた。

Rについては180℃、4分間の、またアクリルゴムについては200℃、4分間の加圧加硫が行われた。得られた接着物について、90°剥離試験による接着強度およびゴム残り面積率の測定が行われた。

【0024】得られた結果は、次の表1～2に示される。

【0023】これらの加硫接着剤焼付軟鋼板に、前記配合例I～IVの未加硫ゴムコンパウンドを接合させ、NB

30 【0025】

表1

加硫 接着剤	焼付温度 (℃)	配合例I		配合例II	
		接着強度(N/mm)	ゴム残率(%)	接着強度(N/mm)	ゴム残率(%)
実施例1	120	7.3	90	8.6	100
	150	8.5	100	8.9	100
	180	8.6	100	8.9	100
	200	8.6	100	8.9	100
実施例2	120	8.4	100	8.6	100
	150	8.5	100	8.9	100
	180	8.6	100	8.9	100
	200	8.6	100	8.9	100
比較例1	120	8.5	100	8.8	100
	150	8.6	100	8.9	100
	180	8.6	100	8.9	100
	200	8.6	100	8.9	100
比較例2	120	1.0	0	6.5	40
	150	3.9	10	8.0	80
	180	5.0	50	8.8	100
	200	8.5	95	8.9	100
比較例3	120	3.9	20	7.2	60

150	5.6	50	8.0	80
180	8.0	80	8.6	100
200	8.5	100	8.9	100

【0026】

表2

加硫 接着剤	焼付温度 (℃)	配合例III		配合例IV	
		接着強度(N/mm)	ゴム残率(%)	接着強度(N/mm)	ゴム残率(%)
実施例1	120	4.2	100	5.0	100
	150	4.4	100	5.1	100
	180	4.4	100	5.1	100
	200	4.4	100	5.1	100
実施例2	120	4.4	100	5.1	100
	150	4.5	100	5.2	100
	180	4.5	100	5.2	100
	200	4.4	100	5.0	100
比較例1	120	3.3	100	3.6	100
	150	4.9	100	5.0	100
	180	4.8	100	5.1	100
	200	4.8	100	5.1	100
比較例2	120	2.0	0	2.6	0
	150	2.5	10	3.2	20
	180	3.6	50	4.6	50
	200	4.4	100	5.0	90
比較例3	120	1.9	0	2.0	0
	150	3.0	20	3.1	20
	180	3.7	50	4.0	60
	200	4.0	90	5.1	95